

Zastosowanie chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów w analizie heksachlorocyklopentadienu w próbkach powietrza¹

mgr JOANNA KOWALSKA
Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy
00-701 Warszawa
ul. Czerniakowska 16

Numer CAS: 77-47-4

Słowa kluczowe: heksachlorocyklopentadien, metoda analityczna, metoda chromatografii gazowej, powietrze na stanowiskach pracy.

Keywords: hexachlorocyclopentadiene, determination method, gas chromatographic analysis, workplace air.

Streszczenie

Na podstawie wyników badań opracowano metodę oznaczania heksachlorocyklopentadienu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detektorem wychwytu elektronów (GC/ECD).

Metoda umożliwia oznaczanie heksachlorocyklopentadienu w zakresie stężeń $0,008 \div 0,23 \text{ mg/m}^3$. Zastosowanie kolumny kapilarnej RTX-5MS (30 m · 0,25 mm ID · grubość warstwy 0,25 μm) pozwala

zidentyfikować heksachlorocyklopentadien w mieszaninie związków chlorowcoorganicznych. Rurki pochłaniające zawierające żywicę Porapak T zapewniają ilościowe wyodrębnienie par heksachlorocyklopentadienu z badanego powietrza na poziomie około 99% wydajności.

Opracowana metoda oznaczania heksachlorocyklopentadienu została zapisana w postaci procedury analitycznej, którą zamieszczono w Załączniku.

Summary

This article describes a fully validated methodology for analysing hexachlorocyclopentadiene with gas chromatography with electron capture detection (GC/ECD). Hexachlorocyclopentadiene can be determined in workplace air at the concentration range from 0.008 to 0.23 mg m^{-3} . The use of Rtx-5ms capillary column (30 m x 0.25 mm i.d. x 0.25 μm film thickness) makes it possible to de-

termine HCCP. Samples of air for determining HCCP can be taken with a sorbent tube filled with Porapak T. Hexane was used for desorption of HCCP with an efficiency value of about 99%.

The developed method of determining hexachlorocyclopentadiene has been recorded as an analytical procedure, which is available in the Appendix.

¹ Publikacja opracowana na podstawie wyników uzyskanych w ramach II etapu programu wieloletniego: „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” dofinansowanego w latach 2011-2013 w zakresie służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej. Koordynator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy.

WPROWADZENIE

Heksachlorocyklopentadien (heksachloro-1,3-cyklopentadien, HCCP) jest oleistą cieczą o barwie jasno-żółtej i charakterystycznym ostrym, drażniącym zapachu, która nie występuje w środowisku, jest wytwarzana na drodze syntezy chemicznej. Heksachlorocyklopentadien znalazł zastosowanie przede wszystkim jako produkt przejściowy do produkcji: pestycydów, żywic polimerowych, środków zmniejszających palność, barwników i produktów farmaceutycznych (HSDB 2012; *Badanthadka, Mehendale* 2005).

Największe narażenie na heksachlorocyklopentadien dotyczy pracowników zatrudnionych przy produkcji pestycydów (endosulfanu), a także podczas syntezy kwasu heksachloroendometylenotetrawodorofalowego (HET) wykorzystywanego jako kopolimer do produkcji żywic samogasnących. Chociaż narażenie zawodowe wydaje się być głównym źródłem kontaktu z ludźmi, niektóre grupy ludności mogą być narażone przez spożycie skażonej wody pitnej lub skażonych ryb. Osoby mieszkające w pobliżu składowisk odpadów niebezpiecznych zawierających ten związek także mogą być narażone przez wdychanie zanieczyszczonego powietrza (*Badanthadka, Mehendale* 2005).

W Dyrektywie WE 1272/2008 heksachlorocyklopentadien zaklasyfikowano jako substancję działającą drażniąco na: błony śluzowe oczu, górne drogi oddechowe oraz skórę. Heksachlorocyklopentadien jest uważany za: substancję bardzo toksyczną po narażeniu inhalacyjnym, toksyczną po narażeniu dermalnym i szkodliwą po narażeniu dożołądkowym. Heksachlorocyklopentadien nie wykazuje działania: mutagennego, genotoksycznego oraz kancerogennego.

Zalecenie Komisji WE z dnia 30.05.2008 r. (DzU L 162 z dnia 21.06.2008, 37) zobowiązało wszystkie sektory gospodarki, w których dokonuje się: przewozu, produkcji, przetwarzania, transportu oraz przechowywania, do wprowadzenia – w ramach ustawodawstwa o ochronie pracowników –

środków mających na celu zmniejszenie ryzyka stwarzanego przez heksachlorocyklopentadien.

Zespół Ekspertów ds. Czynników Chemicznych Międzyresortowej Komisji ds. NDS i NDN w 2011 r. zaproponował ustanowienie dla heksachlorocyklopentadienu wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS). Nie ma podstaw do ustalenia wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia chwilowego (NDSCh) oraz dopuszczalnego stężenia w materiale biologicznym (DSB), (*Szymańska, Frydrych* 2012). Wartość najwyższego dopuszczalnego stężenia na poziomie 0,1 mg/m³ została przyjęta przez Międzyresortową Komisję do spraw Najwyższych Dopuszczalnych Stężeń i Natężeń Czynników Szkodliwych dla Zdrowia w Środowisku Pracy i zgłoszona do ministra pracy i polityki społecznej w celu zatwierdzenia wartości prawnie obowiązującej.

Zgodnie z metodą NIOSH nr 2518 (*Tucker* 1994) próbki powietrza do oznaczania heksachlorocyklopentadienu na stanowiskach pracy pobierano na dwie rurki połączone szeregowo i wypełnione sorbentem typu Porapak T. Analit desorbowano heksanem. Uzyskany w ten sposób roztwór analizowano chromatograficznie (GC-ECD). Do rozdzielania analitów wykorzystywano szklaną kolumnę pakowaną o długości 2 m, wypełnioną nośnikiem Gas Chrom Q (o uziarnieniu 0,149 ÷ 0,125 mm) z żywicą metylosiloksanową (3% OV-1).

W artykule przedstawiono etapy opracowywania metody, która umożliwi laboratoriom środowiskowym w Polsce ocenę narażenia zawodowego na heksachlorocyklopentadien. Na podstawie danych w piśmiennictwie podjęto badania doświadczalne w celu dobrania warunków pobierania próbek powietrza i parametrów oznaczania chromatograficznego, które pozwolą na oznaczenie heksachlorocyklopentadienu na poziomie 1/10 zaproponowanej wartości NDS, tj. 0,01 mg/m³ w obecności substancji współwystępujących. W celu potwierdzenia przydatności metody do zamierzonego zastosowania przeprowadzono jej pełną walidację.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Odczynniki i materiały

W badaniach zastosowano roztwór heksachloro-1,3-cyklopentadienu (jako wzorzec) w metanolu o

stężeniu 5000 µg/ml (nr kat. 40051), (Supelco, USA) oraz heksan (jako rozpuszczalnik do desorpcji), (Merck, Niemcy). Do badań zastosowano odczynniki o czystości co najmniej cz.d.a. Ponadto

wykorzystano: rurki adsorpcyjne z żywicą Porapak T (75 mg/25 mg), (SKC Inc., USA, nr kat. 226-116) do pobierania próbek powietrza, filtry strzykawkowe z membraną teflonową o średnicy 25 mm i średnicy porów 0,45 μm (PPHU „Q3” s.c., Brzeziny, Polska), a także szkło laboratoryjne: kolby miarowe, pipety, naczynka stożkowe do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi, wyposażone w zawór umożliwiający pobranie roztworu bez ich otwierania. Do badań wstępnych zastosowano także szklane rurki z usypanymi warstwami sorbentów: Tenaxu TA (100 mg/50 mg), (Supelco, USA) nr kat. 11982, Porapaku P (100 mg/50 mg), (SKC, USA, nr kat. 226-114) oraz Florisilu (100 mg/50 mg), (SKC, USA, nr kat. 226-39).

W celu optymalizacji sposobu pobierania desorpcji próbek powietrza zawierających heksachlorocyklopentadien oraz zwalidowania metody analitycznej przygotowano roztwory pośrednie o stężeniach 0,25 i 0,1 mg/ml przez rozcieńczenie odmierzanej objętości roztworu wzorcowego heksachlorocyklopentadienu w metanolu, heksanem. Roztwory używane do oznaczeń kalibracyjnych przechowywane w szczelnie zamkniętych kolbach w chłodziarni nie zmieniły swoich stężeń przez siedem dni.

Aparatura i wyposażenie pomocnicze

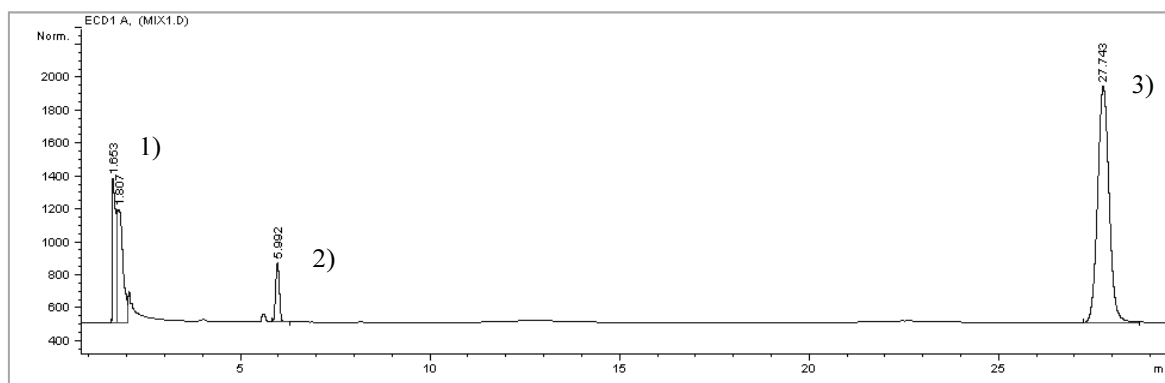
W badaniach zastosowano chromatograf gazowy firmy Hewlett Packard (Hewlett Packard, USA), (seria 6890) z detektorem wychwyty elektronów (ECD). Próbki wprowadzono za pomocą automatycznego podajnika próbek, model HP 18596C (Hewlett Packard, USA). Do sterowania procesem oznaczania oraz zbierania danych zastosowano oprogramowanie ChemStation. Rozdział chromatograficzny mieszanin substancji współwystępujących z heksachlorocyklopentadienem przeprowadzono na kolumnie kapilarnej RTX-5MS z usieciowanym poli(5% difenyl- 95% dimetylosiloksanem) o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 μm (Restek, USA). Do pobierania próbek powietrza zawierających heksachlorocyklopentadien wykorzystano aspiratory Gilian LFS-113 (Sensidyne, USA). Podczas desorpcji analitu z rurek pochłaniających używano kuchenki mikrofalowej, model NN-J125M (Panasonic, UK), umożliwiającej ogrzewanie próbek z mocą 250 W lub łaźni ultradźwiękowej, model 8890 (Cole-Parmer, USA).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Warunki oznaczania chromatograficznego

Na podstawie danych piśmiennictwa, ustalono, że próbki powietrza zawierające heksachlorocyklopentadien będą pobierane na sorbent stały umieszczony w rurkach pochłaniających. Roztwory uzyskane po desorpcji rozpuszczalnikiem (np. heksanem) będą oznaczane z zastosowaniem chromatografii gazowej (GC) z detektorem wychwyty elektronów (ECD), ponieważ detektor ten jest stosowany do detekcji i monitorowania związków wie-

lochlorowcowych (m.in. pestycydów). Badania przeprowadzono, stosując kolumnę kapilarną RTX-5MS w stałej temperaturze 135 °C. Natężenie przepływu gazu nośnego (azotu) ustalono na 1,8 ml/min. Dozowaną próbkę o objętości 2 μl wprowadzono do komory wstrzykowej aparatu o temperaturze 250 °C z dzielnikiem próbki 10: 1. Temperatura detektora ECD wynosiła 300 °C. Takie warunki umożliwiły oznaczanie heksachloro-1,3-cyklopentadienu w obecności substancji współwystępujących (rys. 1.).



Rys. 1. Chromatogram roztworu wzorcowego heksachlorocyklopentadienu i substancji współwystępujących. Kolumna RTX-5MS, temperatura kolumny 135 °C, detektor ECD: 1) chlorek metylenu i heksan, 2) heksachlorocyklopentadien, 3) heksachlorobenzen

Desorpcja heksachlorocyklopentadienu z sorbentów

Heksachlorocyklopentadien może występować w postaci par w powietrzu środowiska pracy. Przeprowadzono badania dotyczące ustalenia warunków pobierania próbek powietrza w celu zapewnienia ilościowego wyodrębnienia tego związku z powietrza. Do badań wstępnych wykorzystano rurki pochłaniające zawierające sorbenty: Porapak T, Tenax, Porapak P i Fluorosil.

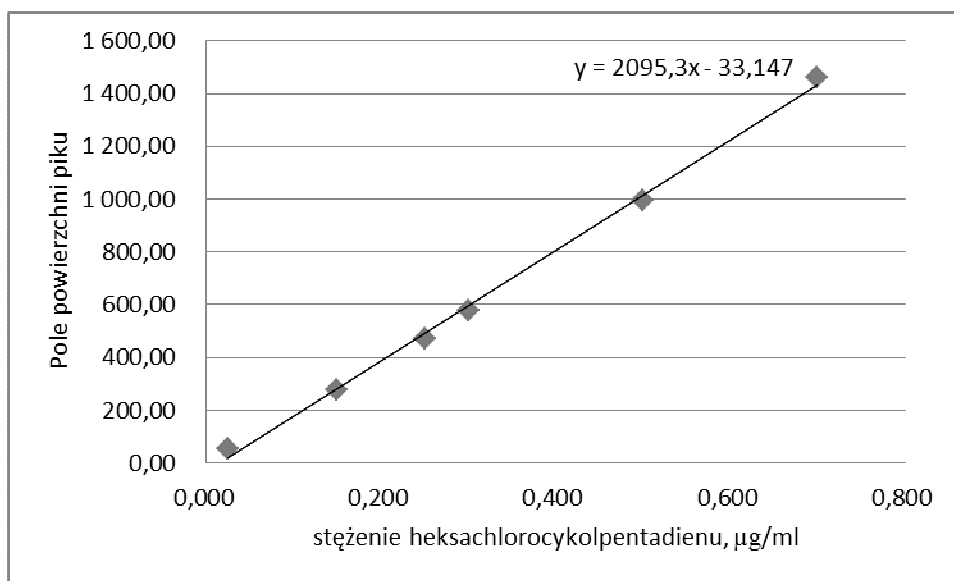
Przebadano możliwość pochłaniania par heksachlorocyklopentadienu na rurki szklane zawierające dwie warstwy każdego z sorbentów. W tym celu do rurki (na włókno szklane poprzedzające pierwszą warstwę żywicy) wprowadzono za pomocą strzykawki 5 µl roztworu heksachlorocyklopentadienu w heksanie o stężeniu 0,25 mg/ml i przepuszczono 3 litry powietrza ze strumieniem o objętości 200 ml/min, co odpowiadało około 0,42 mg heksachlorocyklopentadienu w 1 m³ powietrza. Po zakończeniu pochłaniania przesypano do naczynek do desorpcji dłuższą warstwę sorbentu i oddzielnie krótszą warstwę kontrolną. Do desorpcji zastosowano 1 ml heksanu. Sorbenty z rozpuszczalnikiem poddano ogrzewaniu w łaźni ultradźwiękowej przez 1 h (Tucker 1994). Ekstrakty z sorbentów oraz przygotowane roztwory porównawcze o stężeniu 1,25 µg/ml (heksachlorocyklopentadien w heksanie) poddano analizie chromatograficznej. Wstępne wyniki wykazały przydatność żywicy Porapak T jako sorbentu najlepiej pochłaniającego heksachlorocyklopentadien.

Aby skrócić czas analizy, zaproponowano wykorzystanie mikrofal do desorpcji, zamiast ogrzewania przez 1 h w łaźni ultrasonograficznej sorbentu z heksanem. Optymalne warunki de-

sorpcji heksachlorocyklopentadienu z Porapaku T uzyskano podczas ogrzewania próbek mikrofalami o mocy 250 W przez 2 min (dłuższe ogrzewanie próbek niż 5 min powodowało wrzenie heksanu). Po schłodzeniu do temperatury pokojowej roztwór z nad sorbentu oznaczano chromatograficznie. Na podstawie wyników uzyskanych badań stwierdzono obecność heksachlorocyklopentadienu przede wszystkim w pierwszej warstwie żywicy. Zawartość heksachlorocyklopentadienu w drugiej warstwie nie przekraczała 2% dla stężenia 1,25 µg/ml.

Wyznaczenie parametrów kalibracyjnych metody

W celu wyznaczenia zakresu metody zbadano próbki o różnych znanych stężeniach heksachlorocyklopentadienu w roztworze i określono zakres stężeń, w którym odpowiedź detektora ECD jest liniowa. Przygotowano po trzy serie roztworów kalibracyjnych o wzrastającym stężeniu 0,025 ÷ 1,25 µg heksachlorocyklopentadienu w 1 ml heksanu, które poddano analizie chromatograficznej. Wstrzykiwano po 2 µl roztworów wzorcowych. Dla każdego stężenia wykonano po dwa oznaczenia. Następnie odczytano powierzchnie pików według wskazań integratora i sporządzono wykres zależności powierzchni pików badanej substancji od jej stężeń w roztworach wzorcowych. W przypadku stężeń większych niż 0,9 µg/ml odpowiedź detektora ECD nie była liniowa. Uzyskane krzywe kalibracyjne były liniowe w zakresie stężeń 0,025 ÷ 0,7 µg/ml, współczynnik korelacji wyniósł 0,9988. Współczynnik nachylenia „b” krzywej kalibracji, o równaniu $y = bx + a$, charakteryzujący czułość metody wynosi 2095,28 (rys. 2.).



Rys. 2. Wykres zależności powierzchni pików od stężenia heksachlorocyklopentadienu w heksanie: kolumna RTX-5MS, temperatura kolumny 135 °C, detektor ECD

W celu oceny precyzji oznaczeń kalibracyjnych przygotowano z roztworu o stężeniu 0,01 mg/ml heksachlorocyklopentadienu w heksanie trzy serie po osiem roztworów o stężeniach: 0,05; 0,15 i 0,50 µg/ml. Wykonano pomiary chromatograficzne po dwa z każdego roztworu w identycznych warunkach jak przy wykonaniu oznaczeń kalibracyjnych. Na podstawie odczytanych powierzchni pików uzyskanych na chromatogramach obliczono odchylenie standardowe i współczynnik zmienności. Otrzymane współczynniki zmienności dla kolejnych poziomów stężenia heksachlorocyklopentadienu wyniosły odpowiednio: 2,29; 2,98 i 1,4%. Współczynniki te wskazują na bardzo dobrą precyzję oznaczeń kalibracyjnych.

Wyznaczanie współczynnika desorpcji

W celu potwierdzenia poprawności ustalonych warunków pobierania próbek powietrza wykonano oznaczenie wydajności desorpcji heksachlorocyklopentadienu z żywicy Porapak T dla trzech stężeń zakresu pomiarowego. Do sześciu rurek adsorpcyjnych na włókno szklane, znajdujące się przed 75 mg warstwą żywicy Porapak T, nanie-siono: 1; 3 i 6 µl roztworu heksachlorocyklo-

pentadienu w heksanie o stężeniu 0,1 mg/ml. Przez rurki przepuszczano 3 l czystego powietrza ze strumieniem o objętości 100 ml/min. Następnie przeprowadzono desorpcję 1 ml heksanu z dłuższej warstwy Porapak T i oddzielnie z krótszej warstwy kontrolnej. Próbki z rozpuszczalnikiem ogrzewano za pomocą mikrofal przez 2 min. Po schłodzeniu do temperatury pokojowej roztwór znad sorbentu przesączono za pomocą filtrów strzykawkowych w celu eliminacji ziaren sorbentu. Uzyskany w ten sposób roztwór oznaczano chromatograficznie.

Wykonano także oznaczanie heksachlorocyklopentadienu w trzech roztworach porównawczych otrzymanych przez wprowadzenie: 1; 3 i 6 µl roztworu o stężeniu 0,1 mg/ml analitu do 1 ml heksanu. Po odczytaniu powierzchni pików na chromatogramach badanych roztworów obliczono współczynniki desorpcji.

Wyniki badań wydajności desorpcji podane w tabeli 1. wskazują, że heksan jest dobrym rozpuszczalnikiem do desorpcji heksachlorocyklopentadienu z Porapak T. na kolumnie RTX-5MS, temperatura kolumny 135 °C, detektor ECD. Średni współczynnik desorpcji dla heksachlorocyklopentadienu wyniósł 0,99.

Tabela 1.

Wydajność desorpcji heksachlorocyklopentadienu heksanem z Porapaku T. Kolumna RTX-5MS, temperatura kolumny 135°C, detektor ECD

0,1 µg - Heksachlorocyklopentadienu					0,3 µg - Heksachlorocyklopentadienu					0,6 µg - Heksachlorocyklopentadienu				
powierzchnia pików z roztworów po desorpcji wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji, P_i	średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych, P_o	współczynnik desorpcji, d	średni współczynnik desorpcji, \bar{d}	powierzchnia pików z roztworów po desorpcji wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji, P_i	średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych, P_o	współczynnik desorpcji, d	średni współczynnik desorpcji, \bar{d}	powierzchnia pików z roztworów po desorpcji wg wskazań analitycznej stacji komputerowej	średnia powierzchnia pików z roztworów po desorpcji, P_i	średnia powierzchnia pików z roztworów porównawczych, P_o	współczynnik desorpcji, d	średni współczynnik desorpcji, \bar{d}
1	206,7	207,6	1,00		564,9	565,0		0,97		1094,1	1085,3		0,98	
	208,4				565,1					1076,4				
2	209,3	209,4	1,01		573,4	568,0		0,97		1096,1	1120,2		1,01	
	209,4				562,6					1144,2				
	209,8	208,8	1,01		562,8	570,6		0,97		1072,4	1080,9		0,97	
3	207,8			0,99	578,4		585,38		0,99	1089,3		1108,86		0,98
	202,4	201,3	0,97		577,9	585,1		1,00		1053,6	1057,6		0,95	
	200,2				592,2					1061,6				
	208,4	208,8	1,01		600,8	601,6		1,03		1071,9	1081,5		0,98	
5	209,2				602,4					1091,0				
	202,5	200,9	0,97		595,0	595,9		1,02		1054,0	1073,5		0,97	
6	199,2				596,7					1092,9				
Średnia powierzchnia pików			206,1		Średnia powierzchnia pików			581,0		Średnia powierzchnia pików			1083,1	
Odchylenie standardowe S			3,9		Odchylenie standardowe S			15,6		Odchylenie standardowe S			24,7	
Współczynnik zmienności n , %			1,89		Współczynnik zmienności n , %			2,68		Współczynnik zmienności n , %			2,28	

Dane walidacyjne

Walidację metody przeprowadzono zgodnie z wytycznymi zawartymi w normie europejskiej PN-EN 482:2012. Granicę wykrywalności (LOD) oraz granicę oznaczalności (LOQ) wyznaczono na podstawie wyników analizy ślepych próbek, otrzymanych przez ekstrakcje stosowanego do pobierania próbek Porapaku T (w ilości 75 mg) 1 ml heksanu.

Z próbkami tak samo postępowano, jak podczas wyznaczania współczynnika desorpcji. Do obliczenia LOD i LOQ wykorzystano wyliczoną wartość standardowego odchylenia próbek oraz współczynnik nachylenia krzywej kalibracyjnej.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań uzyskano dane walidacyjne metody oznaczania heksachlorocyklopentadienu, które przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2.

Dane walidacyjne metody oznaczania heksachlorocyklopentadienu

Zakres pomiarowy: 0,025 ÷ 0,700 µg/ml (0,008 ÷ 0,23 mg/m ³ dla próbki powietrza 3 l)	
Granica wykrywalności, LOD	0,0979 ng/ml (0,0326 µg/m ³)
Granica oznaczalności, LOQ	0,2937 ng/ml (0,0979 µg/m ³)
Współczynnik korelacji, R	0,9988
Całkowita precyzja badania	5,51%
Względna niepewność całkowita	12,01%

PODSUMOWANIE

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań ustalono warunki oznaczania heksachlorocyklopentadienu w powietrzu na stanowiskach pracy w zakresie stężeń 0,008 ÷ 0,23 mg/m³ metodą chro-

matografii gazowej z detekcją wychwytu elektronów. Zastosowana kolumna kapilarna RTX-5MS o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i o grubości filmu 0,25 µm w temperaturze 135 °C

umożliwia selektywne oznaczanie heksachlorocyklopentadienu w obecności chlorku etylenu i heksachlorobenzenu.

Rurki pochłaniające zawierające Porapak T zapewniają ilościowe wyodrębnienie par heksachlorocyklopentadienu z badanego powietrza. Heksan jest odpowiednim rozpuszczalnikiem do desorpcji heksachlorocyklopentadienu z żywicy Porapak T. Ogrzewanie próbek za pomocą mikrofal podczas desorpcji znacznie skraca czas analizy.

Opracowana metoda umożliwia oznaczanie badanej substancji na poziomie 1/10 wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia (NDS) i może być wykorzystana do oceny narażenia zawodowego na stanowiskach pracy. Walidacja metody potwierdziła jej przydatność do zamierzonego zastosowania.

Na podstawie wyników przeprowadzonych badań opracowano dokładną procedurę oznaczania heksachlorocyklopentadienu w powietrzu na stanowiskach pracy, którą zamieszczono w Załączniku.

PIŚMIENNICTWO

Badanthadka M., Mehendale H.M. (2005) Hexachlorocyclopentadiene. Encyclopedia of toxicology (2 ed.). Elsevier 2005, 517–520.

HSDB (2012) Hazardous Substances Data Bank [http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f?./temp/~CDDnsU:1].

Komunikat Komisji w sprawie wyników analizy ryzyka i strategii ograniczania ryzyka stwarzanego przez następujące substancje: chlorek 2,3-epoksypropylotrimetyloamoniowy (EPTAC), chlorek (3-chloro-2-hydroksypropylo)-trimetyloamoniowy (CHPTAC) oraz heksachlorocyklopentadien (Dz. Urz. UE, C 157 z dnia 21.06.2008, 10) [http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:C:2008:157:0010:0016:PL:PDF].

PN-EN 482:2012: Powietrze na stanowiskach pracy. Wymagania ogólne dotyczące charakterystyki procedur pomiarów czynników chemicznych.

Szymańska J.A., Frydrych B. (2012) Heksachlorocyklopentadien. Dokumentacja dopuszczalnych wielkości narażenia zawodowego. PiMOŚP 4(74).

Tucker S.P. (1994) Hexachloro-1,3-cyclopentadiene. NIOSH Manual of analytical methods. Method nr 2518, 4th ed. Cincinnati, OH, U.S.

WE 1272/2008 Rozporządzenie Parlamentu Europejskiego i Rady nr 1272/2008 z dnia 16 grudnia 2008 r. w sprawie klasyfikacji, oznakowania i pakowania substancji i mieszanin, zmieniającego i uchylającego dyrektywę 67/548/EWG i 1999/45/WE oraz zmieniającego rozporządzenie (WE) nr 1907/2006 (zwanego rozporządzeniem GHS), (Dz. Urz. UE z dnia 31.12.2008 r. (L 353).

Zalecenie Komisji z dnia 30 maja 2008 r. w sprawie środków mających na celu zmniejszenie ryzyka stwarzanego przez następujące substancje: chlorek 2,3-epoksypropylotrimetyloamoniowy (EPTAC), chlorek (3-chloro-2-hydroksypropylo) trimetyloamoniowy (CHPTAC) oraz heksachlorocyklopentadien (notyfikowana jako dokument nr C(2008) 2316), (Dz. Urz. Unii Europejskiej, DzU L 162 z dnia 21.6.2008, s. 37) [http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:162:0037:0038:PL:PDF].

PROCEDURA ANALITYCZNA OZNACZANIA HEKSACHLORO CYKLOPENTADIENU W POWIETRZU NA STANOWISKACH PRACY

1. Zakres stosowania metody

W niniejszej procedurze podano metodę oznaczania zawartości heksachlorocyklopentadienu w powietrzu na stanowiskach pracy z zastosowaniem chromatografii gazowej z detekcją wychwyty elektronów.

Najmniejsze stężenie heksachlorocyklopentadienu, jakie można oznaczyć w warunkach pobierania próbek powietrza i wykonania oznaczania opisanych w procedurze, wynosi $0,008 \text{ mg/m}^3$.

2. Norma powołana

PN-Z-04008-7: Ochrona czystości powietrza – Pobieranie próbek – Zasady pobierania próbek powietrza w środowisku pracy i interpretacji wyników.

3. Zasada metody

Metoda polega na adsorpcji heksachlorocyklopentadienu na żywicy Porapak T, desorpcji heksanem i analizie chromatograficznej tak otrzymanego roztworu w sprawdzonym zakresie liniowych wskazań detektora wychwyty elektronów.

4. Wytyczne ogólne

4.1. Czystość odczynników

Do analizy należy stosować, o ile nie zaznaczono inaczej, odczynniki o stopniu czystości co najmniej cz.d.a.

4.2. Dokładność ważenia

Substancje stosowane w analizie należy ważyć z dokładnością do $0,0002 \text{ g}$.

4.3. Postępowanie z substancjami niebezpiecznymi

Czynności, podczas których używa się rozpuszczalników organicznych, należy wykonywać pod sprawnie działającym wyciągiem.

Zużyte roztwory i odczynniki należy gromadzić w przeznaczonych do tego celu pojemnikach, a następnie przekazywać do zakładów zajmujących się ich unieszkodliwianiem.

5. Odczynniki, roztwory i materiały

5.1. Heksachlorocyklopentadien

Stosować roztwór w metanolu o stężeniu wagowym 5 mg/ml .

5.2. n-Heksan

Stosować według punktu 4.1.

5.3. Roztwór wzorcowy podstawowy heksachlorocyklopentadienu

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml należy dokładnie odmierzyć $100 \mu\text{l}$ heksachlorocyklopentadienu według punktu 4.1., a następnie kolbę uzupełnić heksanem do kreski według punktu 4.2. i dokładnie wymieszać. Stężenie heksachlorocyklopentadienu w tak przygotowanym roztworze wynosi $0,05 \text{ mg/ml}$.

5.4. Roztwór wzorcowy pośredni

Do kolby miarowej o pojemności 10 ml odmierzyć 2 ml roztworu wzorcowego podstawowego według punktu 5.3., uzupełnić do kreski heksanem według punktu 5.2. i wymieszać. Obliczyć zawartość heksachlorocyklopentadienu w 1 ml tak przygotowanego roztworu.

5.5. Roztwory wzorcowe robocze

Do sześciu kolb pomiarowych o pojemności 10 ml odmierzyć odpowiednio, w mililitrach: $0,025$; $0,15$; $0,25$; $0,35$; $0,5$ i $0,7$ roztworu wzorcowego pośredniego według punktu 5.4., uzupełnić do kreski heksanem według punktu 5.2. i wymieszać.

Obliczyć zawartość heksachlorocyklopentadienu w 1 ml tak przygotowanych roztworów.

Roztwory przygotowane według punktów: 5.3., 5.4. i 5.5. i przechowywane w chłodziarce są trwałe przez siedem dni.

5.6. Rurki pochłaniające

Stosować dostępne w handlu rurki szklane wypełnione dwiema warstwami (75 i 25 mg) Porapaku T, rozdzielonymi i ograniczonymi włóknem szklanym. Rurki należy zbadać chromatograficznie oraz wyznaczyć współczynnik desorpcji heksachlorocyklopentadienu według punktu 11.

6. Przyrządy pomiarowe i sprzęt pomocniczy

6.1 Chromatograf gazowy

Stosować chromatograf gazowy z detektorem wychwyty elektronów i elektronicznym integratorem.

6.2 Kolumna chromatograficzna

Stosować kolumnę chromatograficzną umożliwiającą rozdział heksachlorocyklopentadienu od innych substancji występujących jednocześnie w badanym powietrzu, np.: kolumnę kapilarną RTX-5MS z usieciowanym poli(5% difenyl-95% dimetylosiloksanem) o długości 30 m, średnicy wewnętrznej 0,25 mm i grubości filmu 0,25 µm.

6.3. Mikrostrzykawkki

Stosować mikrostrzykawkki do cieczy o pojemności 10 ÷ 1000 µl.

6.4. Naczynka do desorpcji

Stosować naczynka szklane do desorpcji o pojemności około 3 ml z nakrętkami i uszczelkami silikonowymi wyposażonymi w zawory, co umożliwi pobieranie roztworu bez otwierania.

6.5. Pompa ssąca

Stosować pompę ssącą umożliwiającą pobieranie próbek powietrza ze stałym strumieniem objętości według punktu 7.

6.6. Kolby miarowe

Stosować kolby szklane o pojemności 10 ml.

6.7. Kuchenka mikrofalowa

Stosować kuchenkę mikrofalową umożliwiającą ogrzewanie próbek z mocą 250W.

6.8. Filtry strzykawkowe

Stosować filtry strzykawkowe z membraną teflonową o średnicy 25 mm i średnicy porów 0,45 µm.

7. Pobieranie próbek powietrza

Próbki powietrza należy pobierać zgodnie z procedurą zawartą w normie PN-Z-04008-7. W miejscu pobierania próbek przez rurkę pochłaniającą według punktu 5.6. przepuścić 3 l badanego powietrza ze stałym strumieniem objętości nie większym niż 200 ml/min. Zaleca się przechowywanie i przewożenie próbek w obniżonej temperaturze. Pobrane próbki przechowywane w zamrażarce zachowują trwałość przez trzy dni.

8. Warunki pracy chromatografu

Warunki pracy chromatografu należy tak dobrać, aby uzyskać rozdział heksachlorocyklopentadienu

od substancji współwystępujących. W przypadku stosowania kolumny o parametrach według punktu 6.2., przykładowe warunki wykonania oznaczenia są następujące:

- temperatura kolumny 135 °C
- temperatura dozownika 250 °C
- temperatura detektora wychwyty jonów 300 °C
- strumień objętości gazu nośnego (azot) 1,8 ml/min
- strumień objętości gazu pomocniczego (azot) 60 ml/min
- strumień objętości gazu anodowego (azot) 6 ml/min
- dzielnik próbki 10: 1
- objętość próbki 2 µl.

9. Sporządzanie krzywej wzorcowej

Do chromatografu wprowadzić po 2 µl roztworów wzorcowych roboczych według punktu 5.5. Wykonać dwukrotny pomiar z każdego roztworu wzorcowego. Odczytać powierzchnie pików według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż ± 5% tej wartości. Następnie wykreślić krzywą wzorcową, odkładając na osi odciętych zawartość heksachlorocyklopentadienu w 1 ml roztworów wzorcowych w mikrogramach, a na osi rzędnych – odpowiadające im średnie powierzchnie pików.

Jeżeli otrzymana krzywa kalibracyjna nie jest prostoliniowa, należy przygotować szereg roztworów wzorcowych roboczych heksachlorocyklopentadienu o mniejszych stężeniach i zarejestrować ich chromatogramy. Następnie wykreślić krzywą zależności wskazań detektora od masy heksachlorocyklopentadienu w mikrogramach i z wykresu określić zakres liniowości wskazań stosowanego detektora. Oznaczanie należy wykonywać tylko w tym zakresie.

Dopuszcza się automatyczne integrowanie danych i sporządzanie krzywej wzorcowej.

10. Wykonanie oznaczenia

Po pobraniu próbki powietrza przesypać oddzielnie dłuższą warstwę Porapaku T i oddzielnie krótszą warstwę kontrolną z rurki pochłaniającej według punktu 5.6. do naczynek według punktu

6.4. Następnie dodać po 1 ml heksanu według punktu 5.2., naczynka szczelnie zamknąć. Próbkę z rozpuszczalnikiem ogrzewać za pomocą mikrofal według punktu 6.7. przez 2 min (250 W). Po schłodzeniu do temperatury pokojowej roztwór znad sorbentu przesączyć za pomocą filtrów strzykawkowych według punktu 6.8. w celu eliminacji ziaren sorbentu. Następnie wykonać oznaczenie chromatograficzne tak uzyskanego roztworu w warunkach określonych według punktu 8. Należy wykonać z każdego roztworu dwukrotny pomiar. Odczytać z uzyskanych chromatogramów powierzchnie pików heksachlorocyklopentadienu według wskazań integratora i obliczyć średnią arytmetyczną. Różnica między wynikami nie powinna być większa niż $\pm 5\%$ tej wartości. Z krzywych wzorcowych odczytać zawartość oznaczanej substancji w 1 ml badanego roztworu.

Jeżeli powierzchnia piku heksachlorocyklopentadienu na chromatogramie badanego roztworu jest tak duża, że nie zawiera się w zakresie liniowości detektora wychwyty elektronów wyznaczonym w punkcie 9., należy badany roztwór rozcieńczyć przez dodanie określonej ilości heksanu według punktu 5.2., aby otrzymać na chromatogramie pik o powierzchni z zakresu liniowości wskazań detektora wychwyty elektronów. Krotność rozcieńczenia uwzględnić przy obliczaniu zawartości heksachlorocyklopentadienu w badanym roztworze.

W taki sam sposób wykonać oznaczenie heksachlorocyklopentadienu w roztworze znad krótszej warstwy sorbentu. Ilość substancji oznaczonej w krótszej warstwie nie powinna przekraczać 10% ilości oznaczonej w dłuższej warstwie. W przeciwnym razie wynik należy traktować jako orientacyjny.

11. Wyznaczanie współczynnika desorpcji

Do pięciu naczynek według punktu 6.4. dodać Porapak T w ilości odpowiadającej dłuższej warstwie w rurce pochłaniającej według punktu 5.6. (po 75 mg). Następnie dodać strzykawką według punktu 6.3. po 5 μ l roztworu heksachlorocyklopentadienu według punktu 5.3. W szóstym naczynku przygotować próbkę kontrolną zawierającą tylko Porapak T. Naczynka szczelnie zamknąć i pozostawić w chłodziarce do następnego dnia. Następnie dodać strzykawką według punktu 5.2.

po 1 ml heksanu. Naczynka ponownie zamknąć. Próbkę z rozpuszczalnikiem ogrzewać za pomocą mikrofal według punktu 6.7. przez 2 min (250 W). Po schłodzeniu do temperatury pokojowej roztwór znad sorbentu przesączyć za pomocą filtrów strzykawkowych według punktu 6.8. w celu eliminacji ziaren sorbentu.

Jednocześnie wykonać oznaczenie badanej substancji co najmniej w trzech roztworach porównawczych, przygotowanych przez dodanie do 1 ml heksanu według punktu 5.2. po 5 μ l roztworu heksachlorocyklopentadienu według punktu 5.3. Oznaczenie badanej substancji wykonać według punktu 10.

Współczynnik desorpcji dla heksachlorocyklopentadienu (d) obliczyć na podstawie wzoru:

$$d = \frac{P_d - P_o}{P_p},$$

w którym:

P_d – średnia powierzchnia piku heksachlorocyklopentadienu na chromatogramach roztworów po desorpcji,

P_o – średnia powierzchnia piku o czasie retencji heksachlorocyklopentadienu na chromatogramach roztworu kontrolnego,

P_p – średnia powierzchnia piku heksachlorocyklopentadienu na chromatogramach roztworów porównawczych.

Następnie obliczyć średnią wartość współczynników desorpcji dla heksachlorocyklopentadienu (\bar{d}) jako średnią arytmetyczną otrzymanych wartości (d).

Współczynnik desorpcji należy zawsze oznaczać dla każdej nowej partii rurek pochłaniających.

12. Obliczanie wyniku oznaczania

Stężenia heksachlorocyklopentadienu (X) w badanym powietrzu obliczyć w miligramach na metr sześcienny na podstawie wzoru:

$$X = \frac{(m_1 + m_2)}{V \cdot \bar{d}} \cdot n,$$

w którym:

m_1 – masa heksachlorocyklopentadienu w roztworze znad dłuższej warstwy żywicy odczytana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,

m_2 – masa heksachlorocyklopentadienu w roz-
tworze nad krótszej warstwy żywicy odczy-
tana z krzywej wzorcowej, w mikrogramach,
 V – objętość przepuszczonego powietrza
przez rurkę pochłaniającą, w litrach,

\bar{d} – średnia wartość współczynnika desorpcji
wyznaczona zgodnie z punktem 11.,
 n – krotność rozcieńczenia.